

τ γ
Nové komplexany (VI)
Konštanty stability komplexov racemickej kyseliny
2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej s lantanidmi,
určené polarografickou metódou výmenných rovnovážnych sústav*

V. NOVÁK, M. SVIČEKOVÁ, J. MAJER

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Opisuje sa stanovenie konštant stability racemickej kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej s lantanidmi. Na základe polarografického sledovania výmenných rovnovážnych sústav sa určili hodnoty logaritmov konštant stability normálnych komplexov *rac*-DBTA s lantanidmi pre $\mu = 0,10$ (KNO_3) a $t = 20^\circ\text{C}$. Logaritmy konštant stability komplexov *rac*-DBTA s lantanidmi sa vyjadrujú ako diskontinuálna funkcia atómového čísla lantanidu, tvoriaceho centrálny ión komplexu.

Nadväzujúc na predchádzajúce práce [1—3], pokračovalo sa v polarografickom sledovaní vlastností komplexov racemickej kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej** s ďalšou skupinou centrálnych atómov. Na základe polarografického sledovania výmenných rovnovážnych sústav sa určili hodnoty logaritmov konštant stability normálnych komplexov *rac*-DBTA s lantanidmi pre $\mu = 0,10$ (KNO_3) a $t = 20^\circ\text{C}$. Grafická závislosť logaritmov konštant stability komplexov *rac*-DBTA s lantanidmi ako diskontinuálna funkcia atómového čísla lantanidu, tvoriaceho centrálny ión komplexu, vykazuje v porovnaní s *mezo*-DBTA strmší priebeh krivky, ktorá stúpa v rozmedzí piatich jednotiek $\log K$ s charakteristickým, ale menej výrazným zlomom pri gadolíniu. V súhlase s predchádzajúcimi prácami *rac*-DBTA vytvára aj s lantanidmi podstatne pevnejšie komplexy než *mezo*-DBTA (postupne od lantánu k lutécii o dve až štyri jednotky $\log K$), čo sa vysvetľuje prítomnosťou metylových skupín v molekule, určujúcich vzájomne rozdielnu sterickeú konfiguráciu obidvoch stereoizomérov DBTA a vplývajúcich na vzájomnú vzdialenosť atómov dusíka, ich bazicitu, ako aj na karboxylové skupiny. Hodnoty konštant stability komplexov *rac*-DBTA sú veľmi dobre porovnateľné so zodpovedajúcimi hodnotami pre komplexy DCTA [4].

V predchádzajúcich prácach ako súčasť systematického štúdia vlastností nových komplexanov sme uviedli hodnoty logaritmov konštant stability

* Prednesené na Sympóziu o štruktúre a vlastnostiach koordinačných zlúčenín v Bratislave 2.—4. septembra 1964.

** Použité skratky:

mezo-DBTA kyselina *mezo*-2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová, *rac*-DBTA racemická kyselina 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová.

komplexov *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA s Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} [2] a *mezo*-DBTA s lantanidmi [1].

V tejto práci sme sa zamerali na určenie konštánt stability komplexov *rac*-DBTA s lantanidmi polarografickou metódou výmenných rovnovážnych systémov pre $\mu = 0,10$ (KNO_3) a $t = 20^\circ\text{C}$. Na polarografické merania sme použili výmenné rovnovážne sústavy typu

Tabuľka 1

Výmenné rovnovážne sústavy s *rac*-DBTA $\mu = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ\text{C}$

No	Me	Me'	[Me] _c	[Me] _c	[Y] _c	[Me]	[MeY]	[Me']	[Me'Y]	pH	log K _R
			. 10 ³			rovnovážna koncentrácia . 10 ⁴					
1	Pb	La	1		1	0,60	9,41	49,41	0,60	4,38	—3,12 ± 0,15
2	Pb	Ce	1		1	1,08	8,92	48,92	1,08	4,25	—2,57 ± 0,09
3	Pb	Pr	1		1	1,46	8,54	48,54	1,46	4,06	—2,29 ± 0,07
4	Pb	Nd	1	5	1	1,80	8,20	48,20	1,80	4,33	—2,09 ± 0,06
5	Pb	Sm	1	1	1	1,59	8,42	8,42	1,59	4,35	—1,45 ± 0,07
6	Pb	Eu	1	1	1	2,08	7,92	7,92	2,08	4,45	—1,16 ± 0,05
7	Pb	Gd	1	1	1	2,50	7,50	7,50	2,50	4,45	—0,95 ± 0,05
8	Pb	Tb	1	1	1	6,02	3,98	3,98	6,02	3,97	+0,36 ± 0,07
9	Pb	Dy	1	1	1	5,31	4,69	4,69	5,31	4,45	+0,11 ± 0,03
10	Pb	Ho	1	1	1	6,37	3,64	3,64	6,37	4,40	+0,48 ± 0,04
11	Pb	Er	1	1	1	7,31	2,69	2,69	7,31	4,44	+0,87 ± 0,05
12	Pb	Tm	1	1	1	7,93	2,07	2,07	7,93	3,80	+1,17 ± 0,05
13	Pb	Yb	1	1	1	8,46	1,54	1,54	8,46	4,29	+1,48 ± 0,07
14	Pb	Lu	1	1	1	8,48	1,52	1,52	8,48	4,42	+1,49 ± 0,07
15	Cd	La	1	5	1	1,32	8,68	48,68	1,32	4,38	—2,39 ± 0,07
16	Cd	Ce	1	1	1	1,03	8,97	8,97	1,03	3,48	—1,88 ± 0,09
17	Cd	Pr	1	5	1	2,89	7,11	47,11	2,89	3,56	—1,61 ± 0,04
18	Cd	Nd	1	1	1	1,68	8,32	8,32	1,68	4,43	—1,39 ± 0,06
19	Cd	Sm	1	1	1	2,89	7,11	7,11	2,89	4,35	—0,78 ± 0,04
20	Cd	Gd	1	1	1	4,30	5,71	5,71	4,30	4,46	—0,25 ± 0,04
21	Cd	Tb	1	1	1	6,01	3,99	3,99	6,01	4,45	+0,36 ± 0,04
22	Cd	Dy	1	1	1	7,29	2,71	2,71	7,29	4,44	+0,86 ± 0,04
23	Cd	Ho	1	1	1	7,96	2,04	2,04	7,96	4,39	+1,18 ± 0,05
24	Cd	Er	1	1	1	8,46	1,36	1,36	8,46	3,63	+1,60 ± 0,08
25	Cd	Tm	1	1	1	1,00	9,00	9,00	1,00	4,25	+1,91 ± 0,10
26	Cd	Yb	1	1	1	9,27	0,74	0,74	9,27	4,29	+2,21 ± 0,13
27	Cd	Lu	1	1	1	9,33	0,68	0,68	9,33	4,24	+2,28 ± 0,14
28	Eu	La	1	5	1	2,06	7,94	47,94	2,06	4,29	—1,96 ± 0,05
29	Eu	Ce	1	1	1	1,66	8,34	8,34	1,66	4,29	—1,40 ± 0,06
30	Eu	Pr	1	1	1	2,20	7,80	7,80	2,20	4,22	—1,10 ± 0,05
31	Eu	Nd	1	1	1	2,61	7,39	7,39	2,61	4,23	—0,90 ± 0,05
32	Eu	Sm	1	1	1	4,16	5,84	5,84	4,16	4,24	—0,30 ± 0,03
33	Eu	Gd	1	1	1	5,64	4,36	4,36	5,64	4,30	+0,23 ± 0,03
34	Eu	Tb	1	1	1	7,19	2,82	2,82	7,19	4,24	+0,81 ± 0,04
35	Eu	Dy	1	1	1	8,11	1,90	1,90	8,11	4,29	+1,26 ± 0,06
36	Cu	Tb	1	5	1	1,15	8,85	48,85	1,15	4,24	—2,25 ± 0,08
37	Cu	Dy	1	5	1	2,24	7,76	47,76	2,24	4,19	—1,87 ± 0,05
38	Cu	Ho	1	1	1	1,58	8,42	8,42	1,58	3,51	—1,46 ± 0,07
39	Cu	Er	1	1	1	2,13	7,87	7,87	2,13	4,28	—1,14 ± 0,05
40	Cu	Tm	1	1	1	2,87	7,13	7,13	2,87	4,26	—0,79 ± 0,04
41	Cu	Yb	1	1	1	3,69	6,31	6,31	3,69	4,27	—0,47 ± 0,04
42	Cu	Lu	1	1	1	4,07	5,93	5,93	4,07	3,58	—0,33 ± 0,04



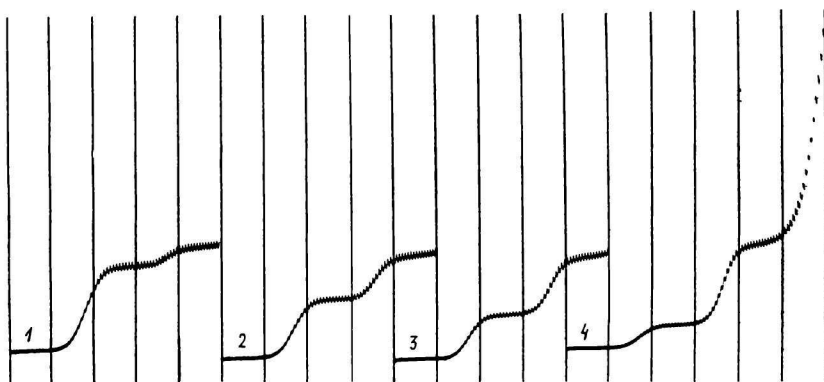
Vzťažnými kationmi Me boli Cd, Pb, Cu a Eu; Me' zastupovali lantanidy, ako komplexotvorné činidlo Y sa použila *rac*-DBTA, syntetizovaná podľa [5, 2].

Základnou hodnotou na výpočet všetkých konštánt stability bola potencio-metricky zmeraná hodnota konštanty stability kademnatého komplexu *rac*-DBTA [6]:

$$\log K_{\text{CdY}} = 19,09 \pm 0,07 \quad [\mu = 0,10 (\text{KNO}_3); \quad t = 20^\circ \text{C}].$$

Na výpočet konštánt stability *rac*-DBTA s lantanidmi sme použili 42 vý-menných rovnovážnych sústav. Tým sme sa snažili dosiahnuť čo možno naj-väčšiu presnosť určených konštánt stability a súčasne preveriť presnosť ich stanovenia.

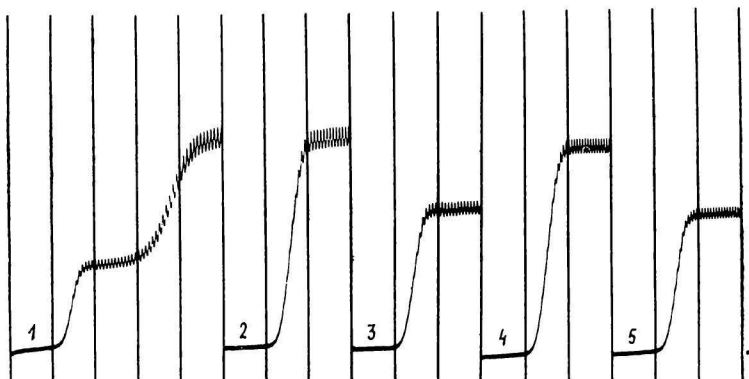
Všetky teoretické vzťahy, vyslovené predpoklady, spôsob matematického vyhodnotenia výsledkov sú prakticky identické s predchádzajúcimi prácami. Keďže sa experimentálna technika a detaily pokusov použili v nezmenenej forme, uvádzame v experimentálnej časti popri zistených výsledkoch len tie najdôležitejšie údaje, potrebné na objasnenie priebehu meraní, a v podrobnos-tiach odkazujeme na vyššie citované práce.



Obr. 1. Polarografické krivky niektorých rovnovážnych výmenných sústav *rac*-DBTA s lantanidmi.

1. rovnovážny systém Eu(Dy)—*rac*-DBTA, pomer zložiek 1 1 1 (tab. 1, sústava 35), $\log K_R = +1,26 \pm 0,06$; 2. rovnovážny systém Eu(Gd)—*rac*-DBTA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, sústava 33), $\log K_R = +0,23 \pm 0,03$; 3. rovnovážny systém Eu(Sm)—*rac*-DBTA, pomer zložiek 1 1 1 (tab. 1, sústava 32), $\log K_R = +0,30 \pm 0,03$; 4. rovnovážny systém Eu(La)—*rac*-DBTA, pomer zložiek 1 : 5 : 1 (tab. 1, sústava 28), $\log K_R = -1,96 \pm 0,05$.

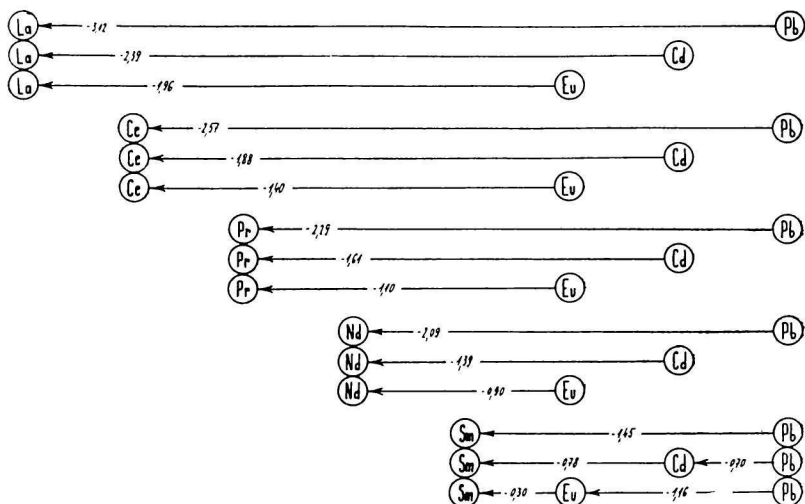
Všetky krivky registrované od $-0,4$ V oproti 0,1 NKE; v KNO_3 ($\mu = 0,10$), $t = 20^\circ \text{C}$; 200 mV/absc., $h = 65$ cm, citl. 1/30.



Obr. 2. Polarografické krivky niektorých rovnovážnych výmenných systémov *rac*-DBTA s lantanidmi.

1. rovnovážny systém Cu(Yb)—*rac*-DBTA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, sústava 41), $\log K_R = -0,47 \pm 0,04$; 2. rovnovážny systém Cd(Tm)—*rac*-DBTA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, sústava 25), $\log K_R = +1,91 \pm 0,10$; 3. rovnovážny systém Cd(Tb)—*rac*-DBTA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, sústava 21), $\log K_R = +0,36 \pm 0,04$; 4. rovnovážny systém Pb(Lu)—*rac*-DBTA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, sústava 14), $\log K_R = +1,49 \pm 0,07$; 5. rovnovážny systém Pb(Dy)—*rac*-DBTA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, sústava 9), $\log K_R = +0,11 \pm 0,03$.

Krivka 1 registrovaná od +0,2 V, krivka 2 a 3 od -0,4 V, ostatné krivky od -0,2 V oproti 0,1 NKE; v KNO_3 ($\mu = 0,10$), $t = 20^\circ\text{C}$; 200 mV/absc., $h = 65$ cm, citl. 1/30.



Obr. 3. Postup meraní hodnôt $\log K_R$ pri $t = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 0,10$ (KNO_3) polarografickým sledovaním výmenných rovnovážnych systémov *rac*-DBTA s lantanidmi a Cd, resp. Pb, Cu, Eu ako vzťažnými kationmi (tab. 1). Šípky vyznačujú smer $\text{Me} \rightarrow \text{Me}'$, dĺžkou však nezodpovedajú pripojeným číselným hodnotám $\log K_R$.

Experimentálna časť

Po ustálení rovnovážneho stavu vo výmenných rovnovážnych systémoch sa polarograficky stanovila koncentrácia podielu katiónu Me, neviazaného do komplexu. Najdôležitejšie číselné údaje o jednotlivých rovnovážnych sústavách — druh a pomer zložiek, ich koncentrácia, pH roztoku a logaritmus rovnovážnej konštanty systému — sa uvádzajú v tab. 1. Vo väčšine prípadov sa použil pomer reagujúcich zložiek $[Me] : [Me'] : [Yrac] : [Me_{st}] = 1 : 1 : 1 : 1$, kde Me_{st} je koncentrácia katiónu Me v polarografickom štandardnom roztoku. V ojedinelých prípadoch, keď $\log K_R < \sim -1,5$, použili sme pomer 1 : 5 : 1 : 1. Príklady polarografických kriviek niektorých rovnovážnych sústav sú na obr. 1 a 2. Postup meraní $\log K_R$ prehľadne znázorňuje obr. 3 a 4. Stredné hodnoty

Tabuľka 2

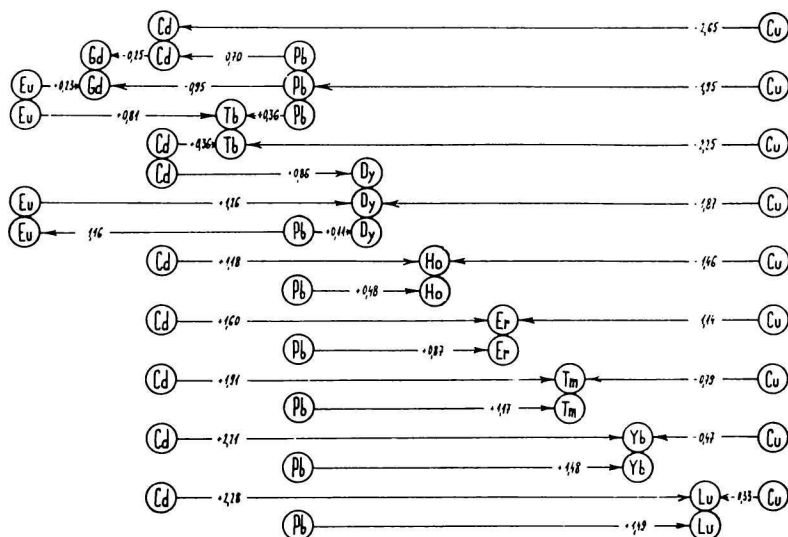
Stredné hodnoty logaritmov rovnovážnych konštánt systémov
Me—Me'—komplexan vzhľadom na Cd pri *rac*-DBTA s lantanidmi
 $\mu = 0,10$ (KNO₃); $t = 20^\circ\text{C}$

Sústava Me → Me'	$\log K_R$ sústavy vzhľadom na Cd	Sústava Me → Me'	$\log K_R$ sústavy vzhľadom na Cd
Cd → La	$-2,41 \pm 0,14$	Cd → Tb	$+0,36 \pm 0,07$
Cd → Ce	$-1,88 \pm 0,12$	Cd → Dy	$+0,84 \pm 0,06$
Cd → Pr	$-1,60 \pm 0,08$	Cd → Ho	$+1,18 \pm 0,07$
Cd → Nd	$-1,39 \pm 0,09$	Cd → Er	$+1,59 \pm 0,09$
Cd → Sm	$-0,77 \pm 0,08$	Cd → Tm	$+1,89 \pm 0,10$
Cd → Eu	$-0,48 \pm 0,07$	Cd → Yb	$+2,20 \pm 0,13$
Cd → Gd	$-0,25 \pm 0,07$	Cd → Lu	$+2,24 \pm 0,13$

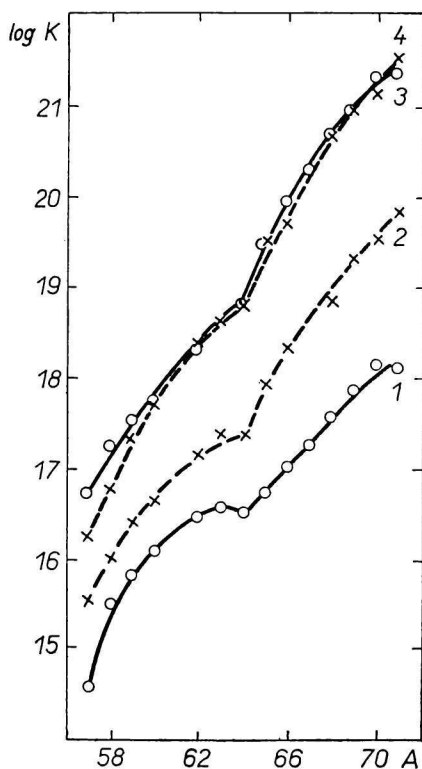
Tabuľka 3

Logaritmy konštánt stability komplexov *rac*-DBTA
s lantanidmi v porovnaní s *mezo*-DBTA, EDTA a DCTA
 $\log K_{Mc}$ [$\mu = 0,10$ (KNO₃); $t = 20^\circ\text{C}$]

Me	<i>mezo</i> -DBTA	EDTA	<i>rac</i> -DBTA	DCTA
La	$14,60 \pm 0,11$	$15,50 \pm 0,05$	$16,68 \pm 0,21$	$16,26 \pm 0,17$
Ce	$15,48 \pm 0,11$	$15,98 \pm 0,05$	$17,21 \pm 0,19$	$16,78 \pm 0,17$
Pr	$15,81 \pm 0,10$	$16,40 \pm 0,05$	$17,49 \pm 0,15$	$17,31 \pm 0,12$
Nd	$16,06 \pm 0,09$	$16,61 \pm 0,05$	$17,70 \pm 0,16$	$17,68 \pm 0,07$
Sm	$16,47 \pm 0,09$	$17,14 \pm 0,05$	$18,32 \pm 0,15$	$18,38 \pm 0,07$
Eu	$16,57 \pm 0,10$	$17,35 \pm 0,06$	$18,61 \pm 0,14$	$18,62 \pm 0,06$
Gd	$16,51 \pm 0,08$	$17,37 \pm 0,05$	$18,84 \pm 0,14$	$18,77 \pm 0,06$
Tb	$16,72 \pm 0,08$	$17,93 \pm 0,05$	$19,45 \pm 0,13$	$19,50 \pm 0,06$
Dy	$17,01 \pm 0,08$	$18,30 \pm 0,05$	$19,93 \pm 0,13$	$19,69 \pm 0,06$
Ho	$17,25 \pm 0,09$	—	$20,27 \pm 0,14$	—
Er	$17,55 \pm 0,09$	$18,85 \pm 0,06$	$20,68 \pm 0,16$	$20,68 \pm 0,09$
Tm	$17,87 \pm 0,10$	$19,32 \pm 0,06$	$20,96 \pm 0,18$	$20,96 \pm 0,06$
Yb	$18,15 \pm 0,11$	$19,51 \pm 0,07$	$21,29 \pm 0,20$	$21,12 \pm 0,09$
Lu	$18,11 \pm 0,11$	$19,83 \pm 0,07$	$21,33 \pm 0,20$	$21,51 \pm 0,09$



Obr. 4. Postup meraní hodnôt $\log K_R$ pri $t = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 0,10$ (KNO_3) polarografickým sledovaním výmenných rovnovážnych systémov *rac*-DBTA s lantanidmi a Cd, resp. Pb, Cu, Eu ako vzťažnými kationmi (tab. 1). Šípky vyznačujú smer $\text{Me} \rightarrow \text{Me}'$, dĺžkou však nezodpovedajú pripojeným číselným hodnotám $\log K_R$.



Obr. 5. Hodnoty logaritmov konštánt stability normálnych komplexov lantanidov s *rac*-DBTA ako diskontinuálna funkcia atómového čísla lantanidu tvoriaceho centrálny ión komplexu v porovnaní s hodnotami publikovanými v literatúre pre komplexy *mezo*-DBTA [1], EDTA a DCTA [4].

1. *mezo*-DBTA (—○—○—); 2. EDTA (—x—x—); 3. *rac*-DBTA (—○—○—); 4. DCTA (—x—x—).

логаритмов равновесных констант вzhľadom на Cd obsahuje таб. 2. Логаритмы констант стабильности комплексов *rac*-DBTA с лантанидами spolu s publikovanými hodnotami pre zodpovedajúce komplexy *mezo*-DBTA [1], EDTA a DCTA [4] uvádzame v таб. 3.

Diskusia

Pre ľahšie vzájomné porovnanie pevnosti jednotlivých komplexov *rac*-DBTA s лантанидами, ako aj ich porovnanie so zodpovedajúcimi komplexmi *mezo*-DBTA, EDTA a DCTA vyniesli sme ich hodnoty graficky ako funkciu atómového čísla лантаниду tvoriaceho centrálny ión komplexu (obr. 5).

Z grafickej závislosti vidieť, že *rac*-DBTA vytvára s лантанидами podstatne pevnejšie komplexy než *mezo*-DBTA. Rozdiel konstant stability zodpovedajúcich komplexov týchto chelátotvorných činidiel sa zväčšuje postupne v smere od лантану k лутэциu od dvoch do troch jednotiek log *K*. Táto skutočnosť je v úplnej zhode s hodnotami nameranými polarograficky pre iné dvojmocné centrálnе atómy Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} [2, 3] a s potenciometrickými hodnotami pre komplexy s prvkami alkalických zemín [7]. Vysvetľuje sa podobne ako v predchádzajúcich prácach prítomnosťou metylových skupín v molekule komplexu, určujúcich navzájom rozdielne priestorové usporiadanie obidvoch stereoizomérnych komplexanov, vplývajúcich na vzdialenosť obidvoch atómov dusíka, ich bazicitu, ako aj na karboxylové skupiny.

Pevnosť jednotlivých komplexov *rac*-DBTA s лантанидами je veľmi dobre porovnateľná s DCTA [4]. Podobne ako môžeme pozorovať pri *mezo*-DBTA, EDTA a DCTA, aj krivka zodpovedajúca komplexom *rac*-DBTA má jasný, avšak oproti ostatným spomínaným komplexotvorným činidlám menej výrazný zlom pri gadolíniu. Pribeh krivky pri *rac*-DBTA je strmší a vykazuje stúpanie v rozmedzí piatich jednotiek log *K*.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (VI) КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ РАЦЕМИЧЕСКОЙ 2,3-ДИАМИНОБУТАН- -N,N,N',N'-ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ЛАНТАНИДАМИ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ОБМЕННЫХ РАВНО- ВЕСНЫХ СИСТЕМ

В. Новак, М. Свичекова, Я. Майер

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Коменского, Братислава

Полярографическим изучением обменных равновесных систем были определены значения логарифмов констант устойчивости нормальных комплексов *rac*-ДБТА с лантанидами при $\mu = 0,10$ (KNO_3) и $t = 20^\circ$. Так как константы устойчивости можно определить несколькими методами (суммой нескольких значений log *K*), мы взяли

для их определения большое число — 42 обменных равновесных систем. Тем самым одновременно повысилась и проверилась их точность. С другой стороны, было применено иное определение экспериментальной ошибки, дающее константам более высокую ошибку по сравнению с комплексонами ЭДТА, ДЦТА [4]. Значение константы комплексообразования Cd-комплекса, которое было применено в качестве основы для расчета констант комплексообразования, также имело на $0,03 \log K$ пониженную точность по сравнению с Cd-комплексом ДЦТА, использованным Шварценбахом и сотрудниками. Это необходимо учитывать при взаимном сравнении экспериментальных ошибок, приведенных для комплексов лантанидов с *рац*-ДБТА, *мезо*-ДБТА [1] и ЭДТА, ДЦТА [4].

Графическая зависимость логарифмов констант устойчивости комплексов *рац*-ДБТА с лантанидами является прерывной функцией атомного номера лантанида, образующего центральный ион комплекса, и указывает, по сравнению с *мезо*-ДБТА, более резкий подъем кривой, возрастающий в интервале пяти единиц $\log K$ с характерным, но менее выразительным изломом у гадолиния.

Рац-ДБТА образует также с лантанидами гораздо более прочные комплексы, чем *мезо*-ДБТА. Разница констант устойчивости взаимосоответствующих комплексов этих хелатообразующих реагентов постепенно повышается при переходе от лантана к лютецию с 2 до 3 единиц $\log K$. Этот факт находится в согласии со значениями, измеренными полярографически для двухвалентных центральных атомов — Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} [2] и потенциометрическими значениями для комплексов щелочноземельных металлов [7]. Значения констант устойчивости комплексов лантанидов с *рац*-ДБТА хорошо сравнимы со значениями, соответствующими комплексам с ДЦТА.

Preložila T. Dillingerová

NEUE KOMPLEXANE (VI)
ÜBER DIE DURCH POLAROGRAPHISCHE METHODE
DER AUSTAUSCH-GLEICHGEWICHTE ERMITTELTEN
STABILITÄTSKONSTANTEN VON KOMPLEXEN DER RAZEMISCHEN
2,3-DIAMINO BUTAN-*N,N,N',N'*-TETRAESSIGSÄURE MIT LANTHANIDEN

V. Novák, M. Svičková, J. Majer

Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava

Auf Grund polarographischer Untersuchung von Austausch-Gleichgewichtssystemen wurden Werte der Logarithmen der Stabilitätskonstanten normaler Komplexe der razemischen DBTA mit Lanthaniden bei der Ionenstärke $\mu = 0,10$ (KNO_3) und bei $t = 20^\circ \text{C}$ ermittelt. Da die Stabilitätskonstanten durch mehrere Methoden ermittelt werden können, und zwar als Summe von mehreren Werten von $\log K$, wurde zur deren Bestimmung eine größere Anzahl (42) von Austausch-Gleichgewichtssystemen herangezogen. Dadurch konnte gleichzeitig die Genauigkeit der Bestimmung erhöht und überprüft werden. Andererseits aber wurde für den Experimentalfehler eine andere Definition verwendet, die diesen Konstanten im Gegensatz zu den Komplexonen EDTA und DCTA [4] einen größeren Fehler zuordnet. Der Wert der Komplexkonstante des Cd-Komplexes, der als Grundwert für die Berechnung der Komplexkonstanten benützt wurde, war ebenfalls von einer um $0,03 \log K$ geringerer Genauigkeit als der von Schwarzenbach

u. Mitarb. verwendete Wert des DCTA-Kadmiumkomplexes. Diese Faktoren sind bei dem gegenseitigen Vergleich der für die Komplexe der Lanthanide mit racemischer DBTA, *meso*-DBTA [1] und EDTA, DCTA [4] angeführten Experimentalfehler zu berücksichtigen.

Die graphische Darstellung der Abhängigkeit der Logarithmen der Stabilitätskonstanten von Komplexen der racemischen DBTA mit den Lanthaniden, als eine diskontinuierliche Funktion der Atomzahl des Zentralionbildenden Lanthanids, ist im Vergleich mit der *meso*-DBTA durch einen steileren Verlauf der Kurve gekennzeichnet; diese Kurve steigt im Bereich von fünf Einheiten des $\log K$ und besitzt einen charakteristischen, jedoch weniger ausgeprägten Knick beim Gadolinium.

Die racemische DBTA bildet auch mit Lanthaniden wesentlich beständigere Komplexe als die *meso*-DBTA. Die Differenz zwischen den Stabilitätskonstanten entsprechender Komplexe dieser chelatbildenden Reagenzien nimmt allmählich in der Richtung vom Lanthan zum Lutetium um 2 bis 3 Einheiten des $\log K$ zu. Diese Tatsache ist in völliger Übereinstimmung mit den polarographisch ermittelten Werten bei zweiwertigen Zentralatomen — Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} [2], und mit den potentiometrischen Werten bei Komplexen mit Erdalkalimetallen [7]. Werte der Stabilitätskonstanten von Komplexen der Lanthanide mit der racemischen DBTA sind mit den entsprechenden Werten der DCTA-Komplexe sehr gut vergleichbar.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Novák V., Majer J., Svičková M., *Chem. zvesti* **19**, 817 (1965).
2. Majer J., Novák V., Svičková M., *Chem. zvesti* **18**, 481 (1964).
3. Novák V., *Kandidátska dizertačná práca*. Univerzita Komenského, Bratislava 1965.
4. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
5. Majer J., *Habilitačná práca*. Univerzita Komenského, Bratislava 1958.
6. Dvořáková E., Neuverejnené výsledky.
7. Majer J., Dvořáková E., *Chem. zvesti* **17**, 402 (1963).

Do redakcie došlo 10. 4. 1965

Adresa autorov:

Inž. Vladimír Novák, prom. farm. Mária Svičková, doc. PhMr. Jaroslav Majer, CSc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.